

УДК 553.08 + 553.063

РЕДКИЕ ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ В СЛЮДАХ МИАРОЛОВЫХ ПЕГМАТИТОВ ЖИЛЫ ШАХДАРИНСКОЙ (ЮГО-ЗАПАДНЫЙ ПАМИР)

Соколова Екатерина Николаевна^{1,2},
ekaterina@igm.nsc.ru

Смирнов Сергей Захарович^{2,3},
ssmr@igm.nsc.ru

Кунгулова Эльвира Нурфасовна³,
kun2609@mail.ru

Королюк Владимир Николаевич²,
camebax@igm.nsc.ru

Коноваленко Сергей Иванович³

¹ Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2.

² Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3.

³ Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36.

Работа посвящена минералогии субредкометалльных турмалиноносных миароловых гранитных пегматитов жилы Шахдаринской, ЮЗ Памир. Расшифровка закономерностей образования и распределения литиевой, рубидиевой и цезиевой минерализации в жиле Шахдаринской имеет большое значение для понимания поведения редких металлов при кристаллизации наиболее низкотемпературных пегматитовых и редкометалльно-гранитных расплавов. Целью данной работы является минералого-геохимическая характеристика пегматитов жилы Шахдаринская, химический анализ и классификация слюд, сопоставление их состава с особенностями минералообразующей среды.

В работе впервые опубликованы результаты минералого-геохимического изучения турмалиноносных миароловых пегматитов жилы Шахдаринская, сделана попытка сопоставления особенностей состава слюд и среды их кристаллизации.

Для получения результатов использованы методы оптической микроскопии, рамановской спектроскопии, рентгеноспектрального микроанализа (волно-дисперсионной спектрометрии и энерго-дисперсионной спектрометрии), вторично-ионной масс-спектрометрии.

Исследованы минералы из трех выделенных структурно-вещественных комплексов жилы: кварц-двуполевошпатового, который слагает основной объем жилы; из околомаролового кварц-альбит-слюдистого комплекса; а также из миароловой полости, стенки которой сложены кристаллами кварца, слюдой и альбитом. Установлено, что темные слюды кварц-полевошпатового комплекса представлены аннит-сидерофиллитом, обогащенным Li, Ta, Nb и Rb. В околомароловом и миароловом комплексах они сменяются на триоктаэдрические фтористые литиевые слюды, наиболее близкие по составу к полилитиониту. Наиболее ранние литиевые слюды имели повышенное содержание Mn и Fe, которые в краевых частях и слюдах миаролы практически отсутствуют. Важной особенностью данных полилитионитов является повышенные концентрации Rb₂O – до 1,2 мас. %, и Cs₂O – до 0,6 мас. %. Показано, что от околомаролового к миароловому комплексу увеличивается доля цезия по отношению к рубидию. На основании исследований расплавных и флюидных включений в кварце установлено, что кристаллизация литиевых слюд, обогащенных рубидием и цезием, происходила из сред с аномально высокими концентрациями редких щелочей и других редких и летучих элементов.

Ключевые слова:

Цезий, миароловый пегматит, Памир, жила Шахдаринская, слюда, полилитионит.

Введение

Пегматитовые поля ЮЗ Памира входят в состав Памиро-Гималайского гранит-лейкогранитового пояса, протягивающегося с северо-запада на юго-восток вдоль горных сооружений Памира, Гиндукуша, Каракорума и Гималаев. Особенностью пояса является широкое развитие проявлений редкометалльного магматизма как в виде массивов редкометалльных Li-F гранитов, так и в виде пегматитовых полей с Li и комплексной Li-Cs-Ta специализацией [1, 2]. С давних времен по сегодняшний

день пегматиты ЮЗ Памира и прилегающих областей афганского Бадахшана и пакистанского Гиндукуша являются примером богатых редкими минералами парагенезисов, источником ювелирного сырья (аквамарин, воробьевит, цветной турмалин) и коллекционных образцов [3, 4]. Сподуменовые пегматиты рассматриваются как источник руд редких металлов (Li, Ta, Sn).

Данная работа посвящена минералогии миароловых гранитных пегматитов жилы Шахдаринской, Юго-Западный Памир. Наряду с жилами

Вездаринской и Лесхозовской, она относится к субредкометалльным пегматитам кристаллоносной формации, турмалинового минерагенетического ряда [2]. По классификации, широко используемой в иностранных публикациях, эти пегматиты относятся к классу редкоэлементных, типу LCT (Li-Cs-Ta) [5].

Жила Вездаринская представляет собой мелкое промышленное месторождение пьезотурмалина [2]. Жилы Лесхозовская и Шахдаринская промышленной значимости не имеют. Несмотря на небольшие размеры, все эти жилы обладают минеральными комплексами с богатой и разнообразной редкометалльной минерализацией. При исследовании околомиароловых и миароловых минеральных ассоциаций жилы Шахдаринской были обнаружены литиевые слюды с высоким содержанием рубидия и цезия, ранее не описанные для пегматитов данного региона.

Расшифровка закономерностей образования и распределения литиевой, цезиевой и рубидиевой минерализации в жиле Шахдаринской имеет большое значение для понимания поведения редких металлов при кристаллизации наиболее низкотемпературных пегматитовых и редкометалльно-гранитных расплавов.

Целью работы является минералого-геохимическая характеристика пегматитов жилы Шахдаринская, химический анализ и классификация слюд, сопоставление их состава с особенностями минералообразующей среды.

Геологическое положение, строение и состав пегматитов

Для миароловых пегматитов ЮЗ Памира характерны малые размеры (мощность не более 6 м и протяженность не более 100 м) и рассеянная форма проявлений [3]. Некоторые представлены только одной жилой (например, ж. Вездаринская). Регион уникален по минеральному разнообразию. Здесь известно более 100 минералов, в пегматитах открыто три новых минерала [3].

Пегматитовая жила Шахдаринская находится на правом берегу реки Шахдара, левого притока реки Гунт в пределах южных отрогов Шугнанского хребта (ЮЗ Памир, Таджикистан). Она пересекает турмалин-содержащие гранат-биотитовые гнейсы Шахдаринской серии, которые датируются археем–протерозоем. Происхождение таких пегматитов связывают с высокоглиноземистыми двуслюдяными гранит-лейкогранитами и гнейсогранитами с гранатом и кордиеритом памиро-шугнанского комплекса [6]. Связь эта устанавливается косвенно по геологическим признакам (пегматиты являются наиболее поздними магматическими образованиями региона) и по трековым датировкам апатита, которые дают возраст $3,2-7,5 \pm 0,2$ млн лет [3]. Несмотря на кажущуюся генетическую связь между альпийскими гранитами и миароловыми пегматитами, последние не проявляют какой-либо пространственной связи с ними.

Под жилой Шахдаринской подразумевают серию небольших жил, которую можно представить как разветвленное пегматитовое тело с множеством апофиз. В большинстве случаев контакты с гнейсами секущие, хотя в некоторых местах наблюдаются постепенные переходы из гнейса в пегматит. Крупные апофизы жилы имеют собственные названия: Лепдолитовая и Седло, которые можно рассматривать как самостоятельные жилы. Собственно жилой Шахдаринской называют наиболее крупное тело протяженностью около 10 м. Основной объем жилы сложен кварц-двуполевошпатовыми комплексами с аплитовой, гранитной, графической, и пегматоидной структурами (около 60 % объема). В меньшей степени развит микроклиновидный блоковый комплекс (около 40 % объема). Ясная зональность в этих пегматитах отсутствует. К раздувам и осевой части апофиз приурочены миароловые полости размером от нескольких сантиметров до 0,5 м. Они окружены блоковым калишпатом либо кварц-альбитовыми и альбит-слюдистыми околомиароловыми комплексами с редкометалльной минерализацией (рис. 1).

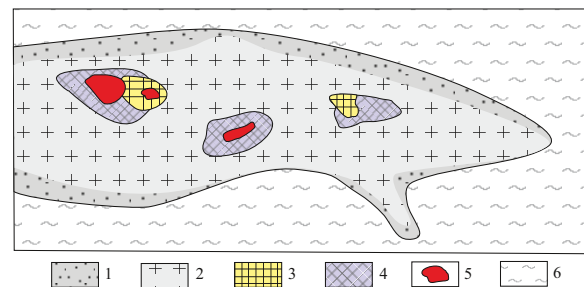


Рис. 1. Схема строения пегматитовой жилы Шахдаринская: 1–5 – структурно-вещественные комплексы пегматитовой жилы: 1–3 – кварц-двуполевошпатовый комплекс (1 – краевая зона, 2 – полевошпатовая зона, 3 – блоковая зона); 4 – околомиароловый комплекс; 5 – миароловый комплекс; 6 – гнейсы шахдаринской серии

Fig. 1. Schematic geologic sketch of the Shakhdarinskaya vein: 1–5 are different mineral assemblages: 1–3 are the quartz-two-feldspar (1 is the border zone, 2 is the feldspar zone, 3 is the blocky zone); 4 is the nearmiarolitic assemblage; 5 is the miarolitic assemblage; 6 is the Shakhdara gneiss

Материалы и методы

В работе использованы образцы кварц-полевошпатового комплекса (89–159 и 89–156), околомиаролового комплекса (ПШ-6 и ПШ-АХ-1) и миаролового комплекса (Ш-мк-1) жилы Шахдаринской (сборы С.И. Коноваленко). Описание образцов проведено макроскопически, а также в плоскопараллельных пластинках с помощью оптического поляризационного микроскопа Olympus BX-51.

Первичная идентификация минеральных видов слюд проводилась методом рамановской спектроскопии (или КР-спектроскопии) на спектрометре Horiba Lab Ram HR 800 с полупроводниковым детектором Horiba Scientific Symphony II, охлаж-

даемым жидким азотом (ИГМ СО РАН, г. Новосибирск). Возбуждение проводилось твердотельным лазером с длиной волны 532 нм и мощностью 50 мВт.

Состав минералов определялся методами рентгеноспектрального микроанализа. Методом волнодисперсионной спектроскопии (ВДС) минералы исследовались на электронно-зондовых микроанализаторах Cameca Camebax Micro и JEOL JXA-8100 (ЦКП МИИ ИГМ СО РАН). Некоторые анализы выполнены методом энерго-дисперсионной спектроскопии (ЭДС) на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Tescan Mira 3 LMU (ЦКП МИИ ИГМ СО РАН, г. Новосибирск).

ВДС анализы проводились при ускоряющем напряжении 20 кВ. Ток зонда выбирался 30–50 нА и диаметр электронного пучка 2–4 мкм. Калибровка приборов осуществлялась по лабораторным стандартам: природным альбиту (Na), ортоклазу (K, Al), диопсиду (Ca), синтетическому фтор-флюопиту (K, Al, Si, F), Cl-апатиту (Cl), гранату (Mn), ильмениту (Ti), синтетическим молибдату Nd и Cs (Cs) и вольфрамату Nd и Rb (Rb). Пределы обнаружения для элементов-примесей составили (1 σ , мас. %): TiO₂ 0,013; FeO 0,029; MnO 0,021; MgO 0,018; BaO 0,113; CaO 0,011; Na₂O 0,024; K₂O 0,010; Rb₂O 0,015; Cs₂O 0,03; F 0,16; Cl 0,01.

Для ЭДС анализов ток зонда составлял 1 нА, диаметр зонда 10 нм, анализ проводился сканированием площадки 5×5 мкм. Стабильность параметров съемки контролировалась периодическим измерением интенсивности линии K α чистого кобальта. Правильности полученных результатов контролировалась периодической съемкой стандартов, использованных при калибровке.

Прямое измерение лития, а также содержания других редких и рассеянных элементов (Cs, Rb, Li, Ba, Sr, Be, V, PЗЭ, Y, Zr, Hf, Nb, Ta, Th, U, Cl) в минералах проводилось методом вторично-ионной масс-спектрометрии (SIMS) на ионно-зондовом микроанализаторе Cameca IMS-4f (Ярославский филиал ФТИАН РАН, г. Ярославль). Калибровка масс определяемых элементов проводилась по стандарту NIST 610. Для оценки фоновых концентраций воды измерялся состав оливина (как безводного эталона) из ксенолита шпинелевого лерцолита р. Шаварын-Царам, Монголия. В качестве внутреннего стандарта использовалась концентрация кремния в анализируемой фазе, определенная методом рентгеноспектрального микроанализа. Каждый анализ представлял среднее из пяти аналитических циклов, с общим временем набора сигнала 40–60 мин. Диаметр пучка составлял 20 мкм.

В образцах каждого из комплексов изучены включения минералообразующих сред в кварце. Определение состава дочерних минералов во флюидных включениях проводилось методом КР-спектроскопии. Состав предварительно прогретых и гомогенизированных стекол расплавных включений

определен методами рентгено-спектрального анализа и вторично-ионной масс-спектрометрии.

Содержание главных породообразующих окислов, F и Cl в закаленных стеклах расплавных включений определялось методом ВДС рентгено-спектрального анализа при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда 10 нА и диаметре зонда 5 мкм. При расчете концентраций учитывались, что в ходе анализа водосодержащих силикатных стекол происходит потеря Na.

Минералогия жилы Шахдаринской

По особенностям соотношения и составов минеральных комплексов жилы Шахдаринская, наряду с Лесхозовской и Вездаринской, относится к вездаринскому типу [3]. Они схожи по набору главных и второстепенных минералов, а также по своему строению.

Минеральный состав комплексов

Двуполевошпатовые комплексы краевых и центральных частей жилы состоят из альбита, калиевого полевого шпата и кварца. В соответствии с данными рентгеноструктурного анализа калиевые полевые шпаты представлены ортоклазом ($t_1=0,9-1,1$). В их составе отмечается примесь BaO, которая в некоторых случаях может достигать 0,24–0,88 мас. %. Содержание Rb₂O редко достигает предела обнаружения 0,08 мас. %. Микроскопическое исследование показывает, что калиевые полевые шпаты этих комплексов содержат пертиты альбита.

Второстепенными минералами двуполевошпатовых комплексов являются гранат альмандин-спессартинового ряда, турмалин шерл-дравитового ряда и слюда, характеристика которой будет дана ниже. В качестве редких мелких зерен и включений в породообразующих минералах установлены ильменит, уранинит, циркон с повышенными содержаниями U и Hf, иксиолит с высоким содержанием W, танталит-колумбит, ксенотим и апатит.

Околомиароловый кварц-альбит-слюдистый комплекс Шахдаринской жилы представляет собой мелкозернистый агрегат белого альбита с зернами кварца и крупными кристаллами бесцветной, кремовой или коричневатой слюды. В качестве второстепенных минералов присутствуют топаз и гранат альмандин-спессартинового ряда и турмалин (эльбаит или оленит-эльбаит). Для этого комплекса характерна разнообразная редкометаллическая минерализация. В качестве отдельных зерен и включений в породообразующих минералах обнаружены силикаты бериллия (фенакит или берtrandит), вольфрамит, касситерит, танталит-колумбит, минералы рода пироклора, апатит, триплит и рутил.

Стенки миароловых полостей жилы Шахдаринской выстланы кристаллами кварца, реже калиевого полевого шпата и слюды. Из акцессорных минералов в качестве кристаллических включений в кварце наиболее часто встречается топаз, а также отмечены единичные иголки брукита.

Слюды

Слюда кварц-полевошпатовых комплексов (ап-литового и двуполевошпатового пегматоидного) образует равномерную вкрапленность мелких кристалликов в кварц-полевошпатовой массе. В шлифах и пластинках они имеют темную окраску и характерный для минералов ряда флогопит-аннит плеохроизм. Напротив, в околомароловых комплексах слюда имеет светлую окраску и дает крупные листоватые или таблитчатые выделения, иногда достигающие 2–3 см. В апофизе Седло встречаются сиреневые слюды. В миаролах обнаружена бесцветная или жемчужно-белая слюда, образующая гребенчатые агрегаты на кристаллах кварца или полевого шпата.

Спектры комбинационного рассеяния (рамановские спектры) слюд двуполевошпатового и околомаролового комплексов представлены на рис. 2. Наиболее сильная линия в спектрах темных слюд (рис. 2, а) из двуполевошпатового комплекса имеет волновое число в диапазоне 182–184 см^{-1} . В диапазоне 500–800 см^{-1} наблюдается серия линий умеренной интенсивности, пики которых располагаются в диапазонах 550–556 и 670–765 см^{-1} . Последний диапазон включает три линии с волновыми числами 669, 715 и 760 см^{-1} . Соотношение интенсивностей линий в нем варьирует в различных кристаллах, что заставляет предположить, что их величина может зависеть от ориентировки кристалла по отношению к лазерному лучу. Такое поведение линий характерно для высокожелезистых триоктаэдрических слюд. В частности, полученные нами спектры удовлетворительно совпадают со спектрами железистых биотитов. Характерно, что увеличение железистости триоктаэдрических слюд ряда флогопит-аннит (биотитов) отражается в увеличении интенсивности линий 550 и 700–770 см^{-1} . Максимальных значений они достигают в аннитах (рис. 2, а). Таким образом, полученные нами спектры темных слюд двуполевошпатового комплекса позволяют интерпретировать их как триоктаэдрические железистые слюды – анниты или сидерофиллиты.

В спектрах светлых слюд из околомаролового комплекса и миарол в низкочастотном диапазоне присутствуют узкие умеренно интенсивные линии с волновыми числами 183 и 248 см^{-1} , более сильные у миароловых слюд и менее интенсивные у слюд околомаролового комплекса. Последняя линия имеет сложное строение и включает пик при 248 см^{-1} и плечо на 260 см^{-1} , которое у околомароловых слюд обособляется в самостоятельную линию 263 см^{-1} . В диапазоне 300–500 см^{-1} в спектрах присутствуют линии с числами 410 и 470 см^{-1} , которые в спектрах миароловой слюды слабые, а у слюд околомаролового комплекса обладают умеренной интенсивностью. В отличие от темных слюд наиболее интенсивная линия наблюдается в диапазоне волновых чисел от 713 до 715 см^{-1} . Этой линии сопутствуют слабые линии 660, 760 и 785 см^{-1} , которые хорошо проявлены в спектрах слюд из ми-

аролов (рис. 2, б). Кроме этого, линии умеренной интенсивности наблюдаются на 560 и 1140 см^{-1} . Причем последняя отмечается только в спектрах миароловых слюд и имеет ассиметричную форму и возможно является результатом суперпозиции нескольких линий в диапазоне от 1080 до 1140 см^{-1} .

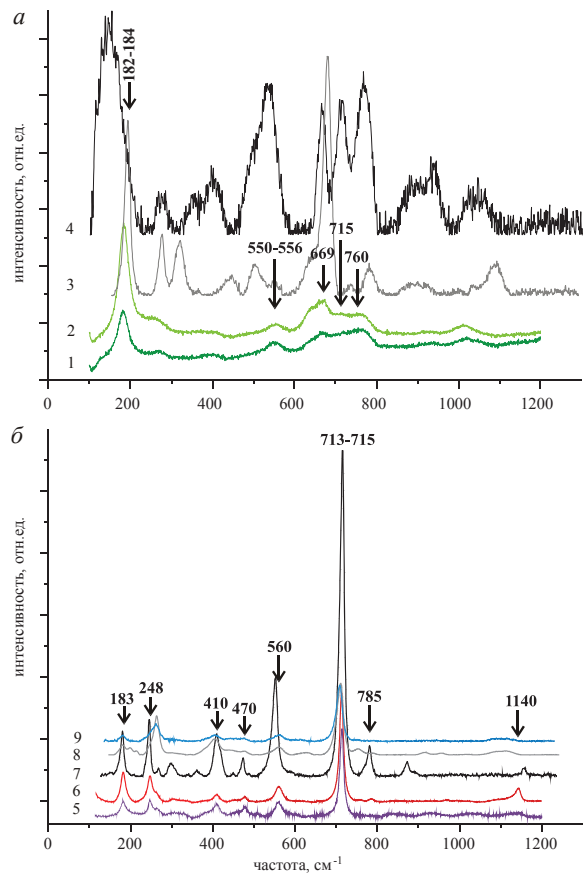


Рис. 2. Рамановские спектры биотита из кварц-полевошпатового комплекса (а) и литиевых слюд из околомаролового и миаролового комплексов (б) пегматитовой жилы Шахдаринской в сравнении с эталонными спектрами. Условные обозначения: 1, 2, 5, 6 – слюды жилы Шахдаринской (1, 2 – биотиты, 5 – литиевые слюды из околомаролового комплекса, 6 – литиевые слюды из миаролового комплекса); 3, 4, 7–9 – эталонные спектры слюд (из базы данных ruff.info): 3 – флогопит, 4 – аннит, 7, 8 – полилитионит, 9 – трилитионит

Fig. 2. Raman spectra of biotite from the quartz-feldspar assemblage (a) and lithium-rich micas from nearmiarolitic and miarolitic assemblages (b) of the Shakhdarinskaya vein in comparison with standard spectra. 1, 2, 5, 6 are the micas from the Shakhdarinskaya vein (1, 2 are the biotites; 5 is the Li-micas from nearmiarolitic assemblage, 6 is the Li-micas from miarole); 3, 4, 7–9 are the standard spectra from the ruff.info database (3 is the phlogopite, 4 is the annite, 7 and 8 are the polyolithionite, 9 is the trilithionite)

Структура спектра светлых слюд миарол и околомаролового комплекса не соответствует ни триоктаэдрическим Mg-Fe слюдам, ни диоктаэдрическим слюдам ряда мусковит-парагонит. Изученные слюды миаролы и околомаролового

комплекса вероятно являются полилитионитами или наиболее литиевыми членами ряда трилитионит–полилитионит. Сильная линия в области 700–715 см⁻¹ является результатом колебаний связей вблизи мостикового кислорода анионного радикала и очень сильно зависит от содержания лития [7]. У литиевых слюд линия, отвечающая этим колебаниям, расположена при 710–715 см⁻¹. Причем волновое число увеличивается от трилитионитов и лепидолитов (708–711 см⁻¹) к полилитионитам (711–715 см⁻¹) [8].

Таблица 1. Состав биотита из кварц-двуполевошпатового комплекса пегматитовой жилы Шахдаринская

Table 1. Composition of biotites from the quartz-two-feldspar assemblage of the Shakhdarinskaya vein

Образец Sample	89-159 (49-1)	89-159 (49-2)	89-159 (51-1)	89-159 (51-2)
SiO ₂	33,76	34,05	34,41	34,20
TiO ₂	3,44	3,56	3,54	3,51
Al ₂ O ₃	18,36	18,41	18,32	18,13
CaO	0,014	0,022	н.п.о./bdl	0,026
MnO	0,61	0,62	0,66	0,66
MgO	2,30	2,29	2,27	2,29
FeO	27,53	27,65	28,17	27,99
ZnO	0,15	0,14	0,13	0,12
Na ₂ O	0,18	0,17	0,11	0,14
K ₂ O	9,00	9,02	9,03	8,64
Rb ₂ O	0,09	0,10	0,08	0,15
Cs ₂ O	0,03	н.п.о./bdl	0,01	н.п.о./bdl
F	0,87	0,85	0,84	0,86
Cl	0,034	0,005	0,021	0,018
(OH)*	2,35	2,35	2,54	2,54
Li ₂ O*	0,21	0,21	0,19	0,19
Сумма-F Total-F	98,55	99,08	99,96	99,11
Формульные коэффициенты (на 11 атомов O) Formula units per 11 O atoms				
Si	2,68	2,68	2,7	2,7
Ti	0,21	0,21	0,21	0,21
Al	1,72	1,71	1,69	1,69
Ca	0,001	0,002	–	0,002
Mn	0,04	0,04	0,04	0,04
Mg	0,27	0,27	0,27	0,27
Fe	1,83	1,82	1,85	1,85
Zn	0,01	0,01	0,01	0,01
Na	0,03	0,03	0,02	0,02
K	0,91	0,91	0,9	0,87
Rb	0,005	0,005	0,004	0,008
Cs	0,0008	–	0,0004	–
F	0,22	0,21	0,21	0,21
Cl	0,005	0,0007	0,003	0,002
Li	0,07	0,07	0,06	0,06
Al (VI)	0,4	0,39	0,39	0,39
Al (IV)	1,32	1,32	1,3	1,3
□	0,06	0,06	0,08	0,1

Примечание: образец 89–159. Содержания приведены в мас. %. * – данные вторично-ионной масс-спектропии. н.п.о. – ниже предела обнаружения.

Note: sample 89–159. Concentrations are given in wt. %; * are the SIMS data; bdl – below the detection limits.

По данным рентгеноспектрального микроанализа составы слюд из кварц-полевошпатового, околومیаролового и миаролового комплексов также делятся на две контрастные группы (табл. 1, 2). К первой группе относятся слюды из кварц-полевошпатового комплекса (табл. 1). По соотношению Al-Fe-Mg в октаэдрическом слое они относятся к биотитам ряда аннит-сидерофиллит. Для них характерно повышенное содержание фтора около 0,9 мас. % при малых количествах хлора (0,02–0,03 мас. %). Содержание воды составляет около 2,4 мас. % (табл. 3). Из примесных элементов обращают на себя внимание повышенные концентрации Li (около 0,2 мас. % Li₂O), Zn (0,12–0,15 мас. % ZnO) и Mn (около 0,7 мас. % MnO). Концентрации Ta и Nb составили около 54 и 1200 г/т соответственно. Для биотитов характерно пониженное содержание В, Ва, Sr и РЗЭ. Содержания Rb и Cs, определенные методом SIMS, составили около 1800 и 134–173 г/т соответственно. Таким образом, по данным микроаналитических исследований, темные слюды кварц-полевошпатового комплекса можно охарактеризовать как обогащенные Li, Ta, Nb и Rb аннит-сидерофиллиты.

Слюды второй группы встречаются в парагенезисах околومیаролового и миаролового комплексов. Это высокофтористые литиевые слюды (табл. 2). Для них характерно высокое отношение Si/Al=10–20 в кремнекислородном радикале, что приближает их составы к тетракремниевым слюдам. Высокое содержание лития было подтверждено методом SIMS. Однако величины этих содержания (8–9 мас. % Li₂O) выходят за рамки использованных калибровок и вероятнее всего завышены. По этой причине содержание лития оценивалось из содержания фтора по формуле для литиевых слюд из аплитов и гранитных пегматитов: Li₂O=0,697*F+1,026 [9]. В соответствии с этими оценками содержание лития в слюдах околومیаролового и миаролового комплекса составило около 7,0–7,6 мас. % Li₂O. Точки составов слюд из околومیаролового и миаролового комплексов на диаграмме R³⁺-Li-R²⁺ ложатся в окрестности состава полилитионита (рис. 3, а), что хорошо согласуется и с содержанием фтора, и с соотношением Si/Al (ф.е.).

Данные рентгеноспектрального микроанализа показывают, что в отличие от кварц-полевошпатовых комплексов, слюды околومیароловой и миароловой ассоциаций содержат большое количество фтора. По данным этих анализов его содержание в слюдах из миарол может достигать 9,7 мас. %, а в слюдах околومیаролового комплекса – 8,7 мас. %. Что составляет 1,8–2,0 ф.е. Таким образом, слюды описываемых комплексов являются максимально фтористыми. Определенное методом SIMS содержание воды в слюдах околومیаролового комплекса составило 0,3–0,35 мас. % (табл. 3).

Таблица 2. Состав литиевых слюд пегматитовой жилы Шахдаринская

Table 2. Compositions of the Li-micas of the Shakhdarinskaya vein

Комплекс Assemblage	Околомиароловый комплекс Nearmiarolitic				Миароловый комплекс Miariolitic		
Образец Sample	пш-ах-1 pshakh-1	пш-ах-1 pshakh-1	пш-6_5_5 psh-6_5_5	пш-6_6_6 psh-6_6_6	ш-мк-1 sh-mk-1	ш-мк-2 sh-mk-2	ш-мк-3 sh-mk-3
SiO ₂	54,14	54,76	51,75	52,49	54,87	54,53	54,43
TiO ₂	0,004	0,015	0,381	0,309	0,04	0,01	0,04
Al ₂ O ₃	19,95	19,93	20,98	20,25	19,78	19,63	19,65
CaO	0,02	0,03	н.п.о./bdl				
MnO	0,88	0,83	2,63	1,26	0,02	0,03	н.п.о bdl
MgO	0,007	0,014	н.п.о./bdl				
FeO	0,06	0,05	1,10	0,67	0,06	0,08	0,03
ZnO	0,01	0,01	0,08	0,06	0,007	н.п.о bdl	0,51
Na ₂ O	0,29	0,28	0,42	0,16	0,25	0,27	0,33
K ₂ O	10,28	10,31	10,34	10,42	10,26	10,35	10,31
Rb ₂ O	1,04	1,05	1,01	1,09	1,21	1,22	1,13
CsO	0,33	0,32	0,11	0,22	0,74	0,62	0,58
F	8,73	8,84	8,60	9,17	9,15	9,14	9,39
Cl	0,006	0,002	0,004	н.п.о bdl	н.п.о bdl	0,006	н.п.о bdl
(OH)*	0,35	0,35	0,3	0,3	–	–	–
Li ₂ O (calc)	7,11	7,19	7,02	7,42	7,40	7,40	7,57
Сумма-F Total-F	99,55	100,24	101,11	99,97	99,95	99,44	100,02
Формульные коэффициенты (на 11 атомов O) Formula units per 11 O atoms							
Si	3,51	3,52	3,36	3,44	3,61	3,61	3,59
Ti	–	–	0,02	0,02	–	–	–
Al	1,52	1,51	1,6	1,56	1,53	1,53	1,53
Ca	0,001	0,002	0	0	–	–	–
Mn	0,05	0,05	0,14	0,07	0,001	0,002	–
Mg	0,0008	0,001	–	–	–	–	–
Fe	0,003	0,002	0,06	0,04	0,004	0,004	0,001
Zn	0,0006	0,0004	0,004	0,003	0,0003	0	0,02
Na	0,04	0,03	0,05	0,02	0,03	0,03	0,04
K	0,85	0,85	0,86	0,87	0,86	0,87	0,87
Rb	0,04	0,04	0,04	0,05	0,05	0,05	0,05
Cs	0,01	0,01	0,00	0,01	0,02	0,02	0,02
F	1,79	1,8	1,76	1,9	1,91	1,91	1,96
Cl	0,0007	0,0002	0,0004	–	–	0,0006	–
Li	1,85	1,86	1,83	1,95	1,96	1,97	2,01
Al (VI)	1,03	1,03	0,96	1	1,14	1,14	1,12
Al (IV)	0,49	0,48	0,64	0,56	0,39	0,39	0,41
□	0,06	0,07	0,05	0,05	0,04	0,03	0,02

Примечание: * – данные вторично-ионной масс-спектрографии. Li₂O (calc) содержание лития, рассчитанное по формуле для литиевых слюд Li₂O=0,697*F+1,026 [9]. н.п.о. – ниже предела обнаружения, прочерк – нет данных.

Notes: * – SIMS data. Li₂O (calc) concentrations of Li are calculated as Li₂O=0,697*F+1,026 [9] for Li mica from pegmatites; bdl – below the detection limits; dash – no data.

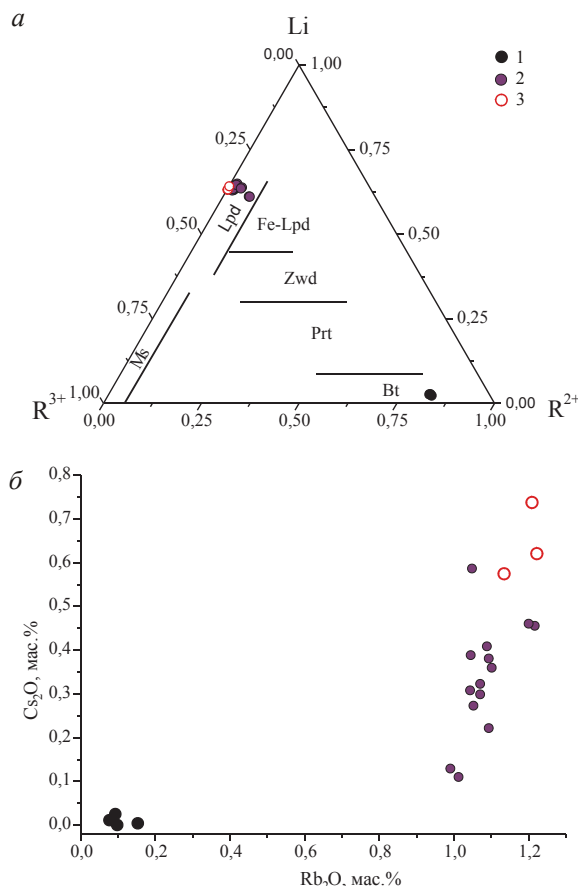


Рис. 3. Состав слюд жилы Шахдаринской. Поля нанесены по данным [10]. Условные обозначения: R²⁺=Fe+Mg+Mn, R³⁺=Al^{IV}, Ms – мусковит, Lpd – лепидолит, Fe-Lpd – железистый лепидолит, Znw – циннвальдит, Prt – протолитионит, Bt – биотит; 1 – слюда кварц-двушпатового комплекса, 2 – слюда околомиаролового комплекса, 3 – слюда миаролового комплекса

Fig. 3. Compositions of micas of the Shakhdarinskaya vein. Fields are from [10]. R²⁺=Fe+Mg+Mn, R³⁺=Al^{IV}, Ms – muscovite, Lpd – lepidolite, Fe-Lpd – Fe-lepidolite, Znw – zinnwaldite, Prt – protholithionite, Bt – biotite, 1 – mica from quartz-two-feldspar assemblage, 2 – nearmiarolitic mica, 3 – miariolitic mica

Опираясь на приведенные данные, мы можем сделать вывод о том, что слюды околомиаролового и миаролового комплексов относятся к ряду трилитионит–полилитионит, что подтверждается данными рамановской спектроскопии, приведенными ранее. При этом высокие содержания лития, кремния и фтора дают основание полагать, что описываемые минералы соответствуют по составу и структуре полилитиониту – наиболее фтористой из литиевых слюд.

По идеализированной формуле полилитионита KLi₂Al [Si₄O₁₀]F₂ содержание Li₂O в этом минерале может составлять до 7,66 мас. %, а фтора – 9,74 мас. %. С учетом того, что в наших минералах присутствует H₂O и другие примеси, можно считать, что значения, вычисленные из идеальных стехиометрических соотношений, могут служить

ограничением сверху. Из этого следует, что полученные нами оценки и величины содержаний действительно отвечают природному полилито ни ту.

Таблица 3. Содержание элементов-примесей и воды в слюдах пегматитовой жилы Шахдаринской

Table 3. Rare metals, trace elements and H₂O in mica from Shakhdarinskaya vein

Комплекс Assemblage	кварц-полевошпатовый quartz-feldspar		околомиароловый nearmiarolitic	
Образец Sample	89-159 (49-1)	89-159 (51-1)	пшак-1 pshakh-1	пш-6 psh-6
Ti	25575	24931	583	622
Li	900	993	41858*	41307*
Be	7,6	11	102	36
B	0,28	0,42	268	336
Rb	1777	1910	12270	13238
Sr	1,05	1,5	0,29	2,11
Cs	134	173	5400	8812
Ba	75	76	1,68	6,32
Zr	1,11	1,30	0,11	0,18
La	0,06	0,06	0,03	0,04
Ce	0,19	0,18	0,37	0,64
Pr	0,07	0,06	н.п.о./bdl	
Nd	0,24	0,23	0,02	0,02
Sm	0,39	0,32	0,01	0,01
Eu	0,02	0,01	н.п.о./bdl	0,01
Gd	н.п.о./bdl			
Dy	0,01	0,02	н.п.о./bdl	0,02
Er	0,02	0,01	н.п.о./bdl	
Yb	0,08	0,07	0,01	0,05
Lu	0,01	0,01	н.п.о./bdl	
Th	0,01	0,01	н.п.о./bdl	
U	0,06	0,06	0,01	0,05
Ta	55	53	52	27
Hf	0,16	0,20	0,10	0,07
Nb	1221	1162	80	33
H ₂ O	2,54	2,35	0,36	0,30

Примечание: Содержание элементов-примесей – в ppm, H₂O – в мас. %. * – сильно завышенные значения; н.п.о. – ниже предела обнаружения.

Notes: Element concentrations are in ppm, H₂O contents are in wt. %; * – the exaggerated values; bdl – below the detection limits.

Исходя из данных и рассуждений, которые приведены выше, мы можем сделать вывод, что изученные слюды околомиароловых и миароловых комплексов жилы Шахдаринской являются триоктаэдрическими (степень заполнения октаэдрической позиции 2,7–2,9) фтористыми литиевыми слюдами. Ядра крупных кристаллов полилито ни та околомиароловых комплексов бывают окрашены в бежевые или желтые цвета. Анализ подобных участков показывает, что в них повышено содержание Fe и Mn. Здесь содержание MnO может достигать 2,6 мас. %, FeO – 1,1 мас. %, в то время как в бесцветных частях они составляют 0,7–0,9 и 0,05 мас. % соответственно. Это позволяет предположить, что наиболее ранние литиевые слюды жилы имели состав, отвечающий многокомпонентному твердому раствору полилито ни т-трилито ни т-циннвальдит-масутомилит.

Для полилито ни тов околомиаролового комплекса методом SIMS были определены концентрации бора, которые составили около 0,1 мас. % B₂O₃.

Наиболее значимой особенностью полилито ни тов жилы Шахдаринской являются очень высокие содержания Rb и Cs (рис. 3, б). Содержания Rb₂O в слюдах околомиаролового комплекса составляют 0,99–1,22 мас. %, а в слюдах из миаролы – 1,04–1,10 мас. %. Для Cs₂O характерны большие вариации в концентрациях 0,11–0,63 мас. % в слюдах околомиаролового комплекса и 0,27–0,59 мас. % – в слюде из миаролы. Исследования методом вторичных электронов на сканирующем электронном микроскопе показало, что вариации цезия отвечают неоднородностям составов кристаллов слюды. Два кристалла из околомиаролового комплекса были исследованы методом SIMS и измеренные концентрации в них составили 13000 ppm Rb (1,34–1,47 мас. % Rb₂O) и 5400–8800 ppm Cs (0,57–0,95 мас. % Cs₂O), что в целом подтверждает результаты рентгеноспектрального микроанализа. Можно заметить, что в слюдах от околомиаролового к миароловому комплексу увеличивается доля цезия по отношению к рубидию Cs₂O: Rb₂O с 1:10 до 6:10.

Обсуждение

Рубидий и цезий являются наиболее крупными щелочными металлами, участвующими в процессах природного минералообразования. Благодаря ионным характеристикам оба проявляют максимальную несовместимость в процессах минералообразования и редко образуют самостоятельные минералы. Главным минералом-концентратором цезия является поллуцит (Cs,Na)[AlSi₃O₆]·nH₂O, содержащий 22–36 мас. % Cs₂O. Это наиболее распространенная минеральная форма цезия, которая используется как руда на этот металл. Всего насчитывается 17 минералов, где цезий является главным или одним из главных катионов. Большая часть из них являются редкими и крайне редкими. В подавляющем большинстве минералы цезия – кислородные соединения. Большая часть относится к оксидам и силикатам. Значительная часть соединений цезия представлена боратами и фторборатами. Значительно меньше минеральных видов относится к халькогенным соединениям, фосфатам и ванадатам.

До недавнего времени считалось, что рубидий может только рассеиваться в природе и не дает собственных минералов. Однако к настоящему времени открыто несколько минералов, для которых рубидий является главным элементом. Это рубидиевая слюда – волошинит [11], представляющая собой минерал, близкий к полилито ни ту; рубидиевый аналог калиевого полевого шпата – рубиклин Rb[AlSi₃O₈] и рубидиевый борат, обнаруженный только во флюидных включениях в пегматитовых минералах – раманит-Rb RbB₅O₈·4H₂O [12]. Высокие примеси 0, n–1, n мас. % Rb характерны для поллуцита, лондонита и пецоттаита, являющихся минералами цезия.

Среди породообразующих минералов главными концентраторами рубидия и цезия являются щелочные полевые шпаты и слюды. Рубидий и цезий являются кристаллохимическими аналогами калия, который они и замещают в этих минералах. При этом цезий и рубидий концентрируются преимущественно в слюдах. Содержания этих элементов в полевых шпатах значительно ниже [13]. В связи с этим важно отметить, что существуют цезиевые аналоги мусковита – нанпингит $Cs(Al, Mg, Fe^{2+}, Li)_2(Si_3Al)O_{10}(OH, F)_2$ [14], трилитионита и полилтитионита – соколоваит $CsLi_2Al(Si_4O_{10})F_2$ [7, 11, 13, 15, 16].

Высокие концентрации рубидия и цезия не являются редкостью в минералах богатых литием гранитных пегматитов, обогащенных бором и фтором [2, 17, 18]. Порядок концентраций (Rb_2O до 1,29 мас. %, Cs_2O до 0,81 мас. %) совпадает с тем, который был установлен в литиевых слюдах жилы Шахдаринской. В расплавных включениях в миароловом кварце турмалиноносных пегматитов Малханского месторождения (Ц. Забайкалье) была обнаружена слюда, состав которой отвечает нанпингиту с аномально высокими содержаниями Li и B [19]. Кроме этого, высокие содержания Cs (до 4 мас. % Cs_2O) характерны для бериллов [2, 20, 21]. Все эти примеры относятся к гранитным пегматитам, которые являются результатом кристаллизации остаточных дифференциатов гранитных расплавов.

Бросается в глаза то, что цезиевые и рубидиевые слюды всегда являются литиевыми. Их образование связано с эволюцией гранитных пегматитов или имеет отношение к эволюции редкометалльных щелочных гранитов [2, 13, 22, 23]. Характерно, что слюды с высоким содержанием цезия и рубидия, а особенно цезия, в пегматитах образуют наиболее поздние зоны роста кристаллов [13, 22]. Эти факты говорят в пользу того, что редкие щелочные металлы, особенно Rb и Cs, в процессе эволюции пегматитовой магмы или магмы редкометалльных гранитов ведут себя как несовместимые элементы, накапливаясь в остаточных расплавах и растворах. В некоторых случаях образование слюд с высокими содержаниями Li, Rb и Cs очевидно связано с проникновением более поздних растворов в ранее образованные минеральные комплексы пегматитов по трещинам [22]. Из этого делается вывод, что формирование цезиевых минералов связано с автометасоматозом или автометаморфизмом, который происходит уже после кристаллизации пегматитовых расплавов. Поведение рубидия в процессах эволюции магматических и пегматитовых тел исследовано не очень подробно. Напротив, цезию уделялось существенно больше внимания. Если принимать, что флюид имеет чисто водный состав, то все редкие щелочные металлы проявляют тенденцию к накоплению в остаточном силикатном расплаве. С ростом давления эта тенденция только усиливается [24]. Однако по данным этих авторов в хлоридных растворах при увеличении содержания хлора коэффициент распределе-

ния между флюидом и расплавом увеличивается. Это может привести к перераспределению редких щелочей преимущественно в водный флюид при высоких концентрациях хлора [24]. На примере эволюции нерудоносных, но содержащих пегматиты, гранитных массивов было проведено моделирование накопления цезия в силикатном расплаве при условии, что оно происходит в соответствии с коэффициентами распределения между полевым шпатом, мусковитом, водным флюидом и силикатным расплавом [25]. В этой ситуации концентрация цезия в силикатном расплаве при степени закристаллизованности более 99 % составила бы около 0,5 мас. % Cs_2O . По-видимому, если принимать, что исходный состав гранитной магмы соответствует обычному граниту, эти концентрации можно считать предельными. При этом авторы считают, что основная масса этого элемента сконцентрировалась бы в силикатных фазах: расплаве и минералах, а не в водном флюиде.

Исследования последних лет показывают, что содержания цезия в силикатных жидкостях пегматитов и Li-F гранитов могут достигать концентраций в 5–6 мас. % Cs_2O [19, 26–30], что на порядок превышает значения, предсказанные в [25]. В кварце онгонитов массива Ары-Булак в Восточном Забайкалье наряду с включениями силикатных расплавов были обнаружены включения силикатных жидкостей, экстремально обогащенных цезием [31]. Таким образом, пегматитовые и редкометалльно-гранитные расплавы способны концентрировать цезий и, вероятно, рубидий до весьма значительных концентраций, иногда превышающих содержания главных породообразующих щелочей [12, 27].

В модели [25] принималось, что флюид имеет хлоридный состав и коэффициент распределения принимался для случая равновесия расплава с хлоридным водным раствором. Однако водный флюид турмалиноносных гранитных пегматитов часто резко обеднен хлором. В большинстве случаев он является боратно-борнокислым [32]. Данных о характере распределения редких щелочных металлов между боратно-борнокислыми флюидами и пегматитовыми силикатными жидкостями в доступной литературе нет. Поэтому сложно сделать вывод о том, являются ли слюды с высоким содержанием Li, Rb и Cs продуктом кристаллизации из силикатных жидкостей или они являются результатом процессов кристаллизации, связанных с водной флюидной фазой.

Наши данные показывают, что высокие содержания цезия характерны только для тех минеральных комплексов, которые обычно интерпретируются как результат поздних стадий пегматитового процесса. Ранние слюды кварц-полевошпатовых комплексов вне всякого сомнения обогащены литием, рубидием и цезием, но их концентрации значительно меньше, чем в слюдах околомияролового и миаролового комплексов. Повышенные концентрации редких щелочных металлов в био-

тиях ранних кварц-полевошпатовых комплексов жилы Шахдаринской свидетельствуют в пользу того, что исходные пегматитовые расплавы были обогащены редкими щелочами по сравнению с редкометалльными гранитоидами. Обращает на себя внимание резкое обогащение биотитов ниобием по сравнению с танталом. В полилитоинитах околомароловых и миароловых ассоциаций тантал по содержанию сопоставим с биотитами, а концентрации Ва, Zr, РЗЭ превышают таковые для литиевых слюд и характерны для биотитов обычных гранитов. Из этого можно заключить, что биотит кристаллизовался из силикатного расплава, обогащенного редкими металлами. Такой расплав можно рассматривать как продукт глубокой дифференциации гранитной магмы.

Кроме уже обозначенных резких отличий составов полилитоинитов и биотитов жилы Шахдаринской следует обратить внимание на соотношение содержания воды и фтора. Если для биотитов характерно обычное для слюд соотношение фтора и воды, то полилитоиниты являются максимально фтористыми, а содержание воды в них ничтожно. Это может служить показателем того, что биотит и полилитоинит образуются из сред, в которых резко различаются соотношения активностей воды и фтора. Кроме этого, в составе полилитоинита возрастают концентрации бора. Итак, если образование биотита ранних кварц-полевошпатовых комплексов можно связать с кристаллизацией глубоко дифференцированного гранитного расплава, то полилитоинит кристаллизовался из среды, которая резко отличается от этого расплава крайне высоким содержанием бора, фтора и редких металлов. В то же время среда, из которой кристаллизовался полилитоинит, была резко обеднена Nb, который характерен для дифференцированных гранитных расплавов.

Исследования включений минералообразующих сред в минералах соответствующих комплексов жилы позволил нам установить, из сред какого состава и фазового состояния происходила кристаллизация описанных литий-, рубидий- и цезий-содержащих слюд. Кварц миарол и околомаролового комплекса содержит как включения водных боратно-борнокислых флюидов, так и сред, которые имели существенно силикатный состав. Включения последних при комнатной температуре представляют агрегат дочерних слюдястых минералов, аналогичный описанному в [19]. Это включения силикатных жидкостей, имеющих необычный состав. По нашим предварительным данным, полученным методом вторично-ионной масс-спектрометрии, в стеклах этих включений содержание цезия составляет 20000–60000 ppm (2–5 мас. % Cs₂O). В расплавных включениях из кварца околомаролового комплекса содержится 2000–6000 ppm Rb (0,2–0,7 мас. % Rb₂O).

Флюид при кристаллизации околомаролового и миаролового комплексов также был богат цези-

ем. Об этом свидетельствуют находки цезиевого раманита CsB₅O₈·4H₂O среди дочерних минералов флюидных включений. Из этого следует, что соединения цезия присутствовали в растворенном виде при параметрах кристаллизации околомаролового и миаролового комплексов. По данным анализа LA ICP-MS, содержание Cs во флюидных включениях составляет не менее 1500 ppm [26].

Описанные включения представляют собой водно-силикатные жидкости с очень высоким содержанием воды до 10–15 мас. %, которые способны концентрировать в себе в большом количестве редкие рудные элементы и летучие компоненты (F, B, As, Ta) [19, 27, 33]. Их природа до сих пор остается дискуссионной. Аналогичные среды могут быть результатом расслоения силикатных расплавов с высокими содержаниями бора, фтора и редких щелочей [31, 34]. На основании экспериментальных исследований [35] удалось установить, что водно-силикатные жидкости могут быть результатом осаждения коллоидного вещества из водного флюида, резко обогащенного кремнеземом при высоких температурах и давлениях. Обе среды – водный флюид и водно-силикатные жидкости, могли являться материнскими средами кристаллизации литиевых слюд с высокими содержаниями рубидия и цезия, а также и других минералов Rb и Cs в наиболее поздних ассоциациях миароловых пегматитов с цветным турмалином, обогащенных B, F и редкими щелочными металлами в других регионах мира, что и было продемонстрировано на примере слюд жилы Шахдаринской на ЮЗ Памире.

Заключение

В данной работе впервые опубликованы результаты минералого-геохимического изучения турмалиноносных миароловых пегматитов жилы Шахдаринской (ЮЗ Памир), сделана попытка сопоставления особенностей состава слюд и среды их кристаллизации.

Темные слюды кварц-полевошпатового комплекса представлены аннит-сидерофилитом, обогащенным Li, Ta, Nb и Rb. В околомароловом и миароловом комплексах они сменяются на триоктаэдрические фтористые литиевые слюды, по составу соответствующие полилитоиниту. Наиболее ранние литиевые слюды имели повышенное содержание Mn и Fe, которые в краевых частях и слюдах миаролы практически отсутствуют. Важной особенностью данных полилитоинитов является повышенные концентрации Rb₂O до 1,2 мас. % и Cs₂O до 0,6 мас. %. Показано, что от околомаролового к миароловому комплексу увеличивается доля цезия по отношению к рубидию.

На основании исследований включений минералообразующих сред в кварце установлено, что кристаллизация литиевых слюд, обогащенных рубидием и цезием, происходила из сред с аномально высокими концентрациями редких щелочей и других редких и летучих элементов.

Большая часть аналитических исследований была выполнена в ЦКП мультиэлементных и изотопных исследований ИГМ СО РАН. Авторы благодарны Н.С. Карманову, Е.В. Нигматулиной и М.В. Хлестову за помощь в исследовании составов слюд методами рентгеноспектрального

анализа. Авторы приносят благодарности также С.Г. Симакину и Е.В. Потапову за помощь в выполнении исследований методом вторично-ионной масс-спектрометрии. Работы выполнены при поддержке гранта Президента РФ № МК-5367.2016.5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Россковский Л.Н., Коноваленко С.И. О Южно-Азиатском пегматитовом поясе // Доклады АН СССР. – 1976. – Т. 229. – № 3. – С. 695–698.
2. Загорский В.Е., Перетяжко И.С., Шмакин Б.М. Гранитные пегматиты. Т. 3. Миароловые пегматиты. – Новосибирск: Изд-во Наука, 1999. – 487 с.
3. Коноваленко С.И. Типы миароловых пегматитов кристаллической толщи Юго-Западного Памира // Геммология. Сборник статей. – Томск: Изд-во Томского ЦНТИ, 2006. – С. 69–75.
4. Коноваленко С.И. Коллекционное сырье миароловых пегматитов Юго-Западного Памира // Геммология. Сборник статей. – Томск: Изд-во Томского ЦНТИ, 2009. – С. 62–73.
5. Cerny P., Ercit T.S. The classification of granitic pegmatites revisited // Canadian Mineralogist. – 2005. – V. 43. – P. 2005–2026.
6. Коноваленко С.И., Сазонтова Н.А., Смирнов С.З. Состав, строение и режим формирования миароловых пегматитов Лесхозовской жилы (Юго-Западный Памир) // Петрология магматических и метаморфических комплексов: Материалы научной конференции. – Томск, 2001. – Вып. 2. – С. 226–228.
7. Cs-dominant polyolithionite in the Koktokay#3 pegmatite, Altai, NW China: in situ micro-characterization and implication for the storage of radioactive cesium / R.C. Wang, H. Hu, A.C. Zhang, F. Fontan, P. de Parseval, S.Y. Jiang // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 2007. – V. 153. – Iss. 3. – P. 355–367.
8. Wang A., Freeman J.J., Jolliff B.L. Understanding the Raman spectral features of phyllosilicates // Journal of Raman Spectroscopy. – 2015. – V. 46. – P. 829–845.
9. On Li-bearing micas: estimating Li from electron microprobe analyses and an improved diagram for graphical representation / G. Tischendorf, B., Gottesmann H.J. Forster, R.B. Trumbull // Mineralogical Magazine. – 1997. – V. 61. – № 6. – P. 809–834.
10. Foster M.D. Interpretation of the composition of trioctahedral micas // U.S. Geological Survey, Professional Paper. – 1960. – V. 354-B. – P. 11–49.
11. Voloshinite, a new rubidium mica from granitic pegmatite of Voron'i Tundras, Kola Peninsula, Russia / I.V. Pekov, N.N. Kononkova, A.A. Agakhanov, D.I. Belakovskiy, S.S. Kazantsev, N.V. Zubkova // Geology of Ore Deposits. – 2010. – Iss. 52. – P. 591–598.
12. Thomas R., Davidson P., Hahn A. Ramanite-(Cs) and ramanite-(Rb): New cesium and rubidium pentaborate tetrahydrate minerals identified with Raman spectroscopy // American Mineralogist. – 2008. – V. 93. – Iss. 7. – P. 1034–1042.
13. Geochemistry, mineralogy, and evolution of Li-Al micas and feldspars from the Mount Mica pegmatite, Maine, USA / K.L. Marchal, W.B. Simmons, A.U. Falster, K.L. Webber, E. Roda-Robles // Canadian Mineralogist. – 2014. – P. 221–233.
14. Jambor J.L., Vanko D.A. New mineral names // American Mineralogist. – 1990. – V. 75. – P. 706–713.
15. Rubidium- and cesium-dominant micas in granitic pegmatites / P. Černý, R. Chapman, D.K. Teertstra, M. Novák // American Mineralogist. – 2003. – P. 1832–1835.
16. Sokolovaite CsLi₂AlSi₄O₁₀F₂ – a new mineral species of the mica group / L.A. Pautov, A.A. Agakhanov, G.K. Bekenova // New data on minerals. – 2006. – Iss. 41. – P. 5–13.
17. Deveaud S., Millot R., Villaros A. The genesis of LCT-type granitic pegmatites, as illustrated by lithium isotopes in micas // Chemical Geology. – 2015. – V. 411. – P. 97–111.
18. Dill H.G. Pegmatites and aplites: their genetic and applied ore geology // Ore Geology Reviews. – 2015. – V. 69. – P. 417–456.
19. Conditions of pocket formation in the Oktyabrskaya tourmaline-rich gem pegmatite (the Malkhan field, Central Transbaikalia, Russia) / I.S. Peretyazhko, V.Y. Zagorsky, S.Z. Smirnov, M.Y. Mikhailov // Chemical Geology. – 2004. – V. 210. – Iss. 1–4. – P. 91–111.
20. Cs-rich lithium micas and Mn-rich lithian siderophyllite in miarolitic NYF pegmatites of the Konigshain granite, Lausitz, Germany / H.J. Forster, G. Tischendorf, D. Rhede, R. Naumann, B. Gottesmann, W. Lange // Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Abhandlungen. – 2005. – P. 81–93.
21. Gem-quality morganite from Monte Capanne pluton (Elba Island, Italy) / F. Caucia, L. Marinoni, A.M. Callegari, A. Leone, M. Scacchetti // Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Abhandlungen. – 2016. – V. 193. – Iss. 1. – P. 69–78.
22. Sokolovaite and evolved lithian micas from the Eastern Moblan granitic pegmatite, Opatica subprovince, Quebec, Canada / E.G. Potter, R.P. Taylor, P.C. Jones, A.E. Lalonde, G.H.K. Pearce, R. Rowe // Canadian Mineralogist. – 2009. – V. 47. – Iss. 2. – P. 337–349.
23. Андреева И.А. Генезис и механизмы образования редкоземельных щелочных гранитов массива Халдзан-Буретгей, Монголия: данные изучения расплавных включений // Петрология. – 2016. – Т. 24. – № 5. – С. 499–514.
24. Webster J.D., Holloway J.R., Hervig R.L. Partitioning of lithophile trace elements between H₂O and H₂O+CO₂ fluids and topaz rhyolite melt // Economic Geology. – 1989. – V. 84. – № 1. – P. 116–134.
25. Audetat A., Pettko T. The magmatic-hydrothermal evolution of two barren granites: a melt and fluid inclusion study of the Rito del Medio and Canada Pinabete plutons in northern New Mexico (USA) // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2003. – V. 67 (1). – P. 97–121.
26. Late magmatic crystallization in the tourmaline-bearing miarolitic granitic pegmatites (by example of Shakhdarinskaya and Leskhozovskaya veins, SW Pamir, Tajikistan) / E. Astrelina, S. Smirnov, A. Ragozin, N. Karmanov, S. Konovalenko // European Current Research on Fluid Inclusions (ECROFI-XXI) Montanuniversität Leoben. – Austria, 9–11 August, 2011. – P. 24–25.
27. Смирнов С.З. Флюидный режим кристаллизации водонасыщенных гранитных и пегматитовых магм: физико-химический анализ // Геология и геофизика. – 2015. – Т. 56. – № 9. – С. 1643–1663.
28. The transition from peraluminous to peralkaline granitic melts: Evidence from melt inclusions and accessory minerals / R. Thomas, J.D. Webster, D. Rhede, W. Seifert, K. Rickers, H.J. Forster, W. Heinrich, P. Davidson // Lithos. – 2006. – V. 91. – № 1–4. – P. 137–149.
29. Rickers K., Thomas R., Heinrich W. The behavior of trace elements during the chemical evolution of the H₂O-, B-, and F-rich granite-pegmatite-hydrothermal system at Ehrenfriedersdorf, Germany: a SXRF study of melt and fluid inclusions // Miner. Deposita. – 2006. – V. 41. – № 3. – P. 229–245.
30. Thomas R., Davidson P. Revisiting complete miscibility between silicate melts and hydrous fluids, and the extreme enrichment of some elements in the supercritical state – Consequences for the formation of pegmatites and ore deposits // Ore Geology Reviews. – 2016. – V. 72. – P. 1088–1101.
31. Перетяжко И.С., Царева Г.М., Загорский В.Е. Первая находка аномально цезиевых алюмосиликатных расплавов в онгонитах

- (по данным изучения расплавных включений) // Доклады РАН. – 2007. – Т. 413. – № 6. – С. 791–797.
32. Борные кислоты в процессах пегматитового и гидротермального минералообразования: петрологические следствия открытия сассолина (H_2BO_3) во флюидных включениях / И.С. Перетяжко, В.Ю. Прокофьев, В.Е. Загорский, С.З. Смирнов // Петрология. – 2000. – Т. 8. – № 3. – С. 241–266.
33. Thomas R., Davidson P. Evidence of a water-rich silica gel state during the formation of a simple pegmatite // Mineralogical Magazine. – 2012. – V. 76. – Iss. 7. – P. 2785–2801.
34. Veksler I.V., Thomas R., Schmidt C. Experimental evidence of three coexisting immiscible fluids in synthetic granite pegmatite // American Mineralogist. – 2002. – V. 87. – P. 775–779.
35. Образование и свойства водно-силикатных жидкостей в системах $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ и гранит- $Na_2O-SiO_2-H_2O$ при 600 °C и 1,5 Кбар / В.Г. Томас, С.З. Смирнов, О.А. Козьменко, В.А. Дребущак, В.С. Каменецкий // Петрология. – 2014. – Т. 22. – № 3. – С. 327–344.

Поступила 06.04.2017 г.

Информация об авторах

Соколова Е.Н., кандидат геолого-минералогических наук, старший преподаватель кафедры геологии рудных месторождений Новосибирского национального исследовательского государственного университета; научный сотрудник Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН.

Смирнов С.З., доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН.

Кунгулова Э.Н., студент Геолого-географического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета.

Королюк В.Н., кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН.

Коноваленко С.И., кандидат геолого-минералогических наук, доцент кафедры минералогии и геохимии Геолого-географического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета.

UDC 553.063+553.08

RARE ALKALI METALS IN MICAS FROM SHAKHDARINSKAYA MIAROLITIC PEGMATITE (SOUTH-WESTERN PAMIR)

Ekaterina N. Sokolova^{1,2},
ekaterina@igm.nsc.ru

Sergey Z. Smirnov^{1,3},
ssmr@igm.nsc.ru

Elvira N. Kungulova³,
kun2609@mail.ru

Vladimir N. Korolyuk²,
kun2609@mail.ru

Sergey I. Konovalenko³

¹ Novosibirsk National State Research University,
2, Pirogov street, Novosibirsk, 630090, Russia.

² V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS,
3, Koptyug Avenue, Novosibirsk, 630090, Russia.

³ Tomsk State National Research University,
36, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia.

The study is focused on the mineralogy of rare-element rich tourmaline-bearing miarolitic pegmatites of the Shakhdarinskaya vein (SW Pamirs, Tajikistan). The results of the study are crucially important for understanding the regularities of distribution and behavior of Li, Rb and Cs in the course of crystallization of the most low-temperature pegmatitic and rare-element rich granitic magmas. The major objective of the study was the understanding of mineralogy and geochemistry of the pegmatite with special emphasis on chemistry, classification and nature of Li, Cs and Rb-rich micas.

The paper represents the first information on mineralogy of the Shakhdarinskaya vein along with the attempt of comparison with the features of the mineral-forming media. Optical microscopy, Raman spectroscopy, WDS and EDS X-ray spectral microanalysis and SIMS were applied in order to obtain the data on mineral compositions and structure of micas and inclusions of mineral forming media.

Micas from three major assemblages: quartz-two-feldspar one, which builds the most part of the Shakhdarinskaya pegmatite; near-miarolitic quartz-albite-mica assemblage; and miarolitic assemblage, which is composed of quartz, albite and mica from miarolitic pockets, were studied. Dark mica from the quartz-feldspar assemblage is represented by intermediate composition of the annite-siderophyllite series, enriched in Li, Cs, Rb, Nb. Micas of nearmiarolitic and miarolitic assemblages belong to trioctahedral lithium-fluorine mica – polyolithionite. The early Li-micas were enriched in Fe and Mn, which are almost absent in the rims of the nearmiarolitic mica and they are totally absent in miarolitic mica. Polyolithionites of the Shakhdarinskaya pegmatite are strongly enriched in Rb₂O up to 1,2 wt. % and Cs₂O up to 0,6 wt. %. It is demonstrated that Cs enrichment of the polyolithionite increases more than Rb one from nearmiarolitic to miarolitic assemblage. Based on fluid and melt inclusion analysis it was established that Li, Rb and Cs-enriched mica were formed from mineral-forming media that were anomalously enriched in rare alkali metals, boron and fluorine.

Key words:

Cesium, miarolitic (cavity) pegmatite, Pamir, Shakhdarinskaya vein, mica, polyolithionite.

The major part of the analytical studies was carried out in TsKP of multi-element and isotopic investigations of IGM SB RAS. The authors appreciate the assistance of N.S. Karmanov, E.V. Nigmatulina and M.V. Khlestov in investigation of mica compositions by the X-ray spectral analysis methods. The authors thank as well S.G. Simakina and E.V. Potapov for assistance in investigation by the secondary ion mass-spectrometry-based method. The paper was financially supported by the Grant of the President of the RF no. MK-5367.2016.5

REFERENCES

- Rossovsky L.N., Konovalenko S.I. O Yuzhno-Aziatskom pegmativom poyase [About the South Asian pegmatite belt]. *Reports of the USSR Academy of Sciences*, 1976, vol. 229, no. 3, pp. 695–698.
- Zagorsky V.E., Peretyazhko I.S., Shmakin B.M. *Granitnye pegmatity. T. 3. Miarolovye pegmatity* [Granite pegmatites. Vol. 3. Miarolitic pegmatites]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1999. 487 p.
- Konovalenko S.I. Tipy miarolovyykh pegmatitov kristallicheskoj tolshchi Yugo-Zapadnogo Pamira [Types of miarolitic pegmatite of crystal thickness of the Southwestern Pamir]. *Gemmologiya*. Collected papers. Tomsk, Tomsk TsNTI Publ., 2006. pp. 69–75.
- Konovalenko S.I. Kolleksionnoe syre miarolovyykh pegmatitov Yugo-Zapadnogo Pamira [Collector raw materials of miarolitic pegmatite in South-Western Pamirs]. *Gemmologiya*. Collected papers. Tomsk, Tomsk TsNTI Publ., 2009, pp. 62–73.
- Cerny P., Ercit T.S. The classification of granitic pegmatites revisited. *Canadian Mineralogist*, 2005, vol. 43, pp. 2005–2026.
- Konovalenko S.I., Sazontova N.A., Smirnov S.Z. Sostav, stroenie i rezhim formirovaniya miarolovyykh pegmatitov Leskhovskoy

- zhily (Yugo-Zapadny Pamir) [Composition, structure and mode of formation of pegmatites miarolitic Leskhovskaya veins (South-Western Pamir)]. *Petrologiya magmaticheskikh i metamorficheskikh kompleksov. Materialy nauchnoy konferentsii* [Petrology of magmatic and metamorphic complexes. Proc. of scientific conference]. Tomsk, 2001. Iss. 2, pp. 226–228.
7. Wang R.C., Hu H., Zhang A.C., Fontan F., de Parseval P., Jiang S.Y. Cs-dominant polyolithionite in the Koktokay № 3 pegmatite, Altai, NW China: in situ micro-characterization and implications for the storage of radioactive cesium. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2007, vol. 153, Iss. 3, pp. 355–367.
 8. Wang A., Freeman J.J., Jolliff B.L. Understanding the Raman spectral features of phyllosilicates. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2015, vol. 46, pp. 829–845.
 9. Tischendorf G., Gottesmann B., Forster H.J., Trumbull R.B. On Li-bearing micas: estimating Li from electron microprobe analyses and an improved diagram for graphical representation. *Mineralogical Magazine*, 1997, vol. 61, no. 6, pp. 809–834.
 10. Foster M.D. Interpretation of the composition of trioctahedral micas. *U.S. Geological Survey, Professional Paper*, 1960, vol. 354-B, pp. 11–49.
 11. Pekov I.V., Kononkova N.N., Agakhanov A.A., Belakovskiy D.I., Kazantsev S.S., Zubkova N.V. Voloshinite, a new rubidium mica from granitic pegmatite of Voronri Tundras, Kola Peninsula, Russia. *Geology of Ore Deposits*, 2010, Iss. 52, pp. 591–598.
 12. Thomas R., Davidson P., Hahn A. Ramanite-(Cs) and ramanite-(Rb): New cesium and rubidium pentaborate tetrahydrate minerals identified with Raman spectroscopy. *American Mineralogist*, 2008, vol. 93, Iss. 7, pp. 1034–1042.
 13. Marchal K.L., Simmons W.B., Falster A.U., Webber K.L., Roda-Robles E. Geochemistry, mineralogy, and evolution of Li-Al micas and feldspars from the Mount Mica pegmatite, Maine, USA. *Canadian Mineralogist*, 2014, pp. 221–233.
 14. Jambor J.L., Vanko D.A. New mineral names. *American Mineralogist*, 1990, vol. 75, pp. 706–713.
 15. Černý P., Chapman R., Teertstra D.K., Novák M. Rubidium- and cesium-dominant micas in granitic pegmatites. *American Mineralogist*, 2003, pp. 1832–1835.
 16. Pautov L.A., Agakhanov A.A., Bekenova G.K. Sokolovaite $\text{CsLi}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ – a new mineral species of the mica group. *New data on minerals*, 2006, Iss. 41, pp. 5–13.
 17. Deveaud S., Millot R., Villaras A. The genesis of LCT-type granitic pegmatites, as illustrated by lithium isotopes in micas. *Chemical Geology*, 2015, vol. 411, pp. 97–111.
 18. Dill H.G. Pegmatites and apatites: their genetic and applied ore geology. *Ore Geology Reviews*, 2015, vol. 69, pp. 417–456.
 19. Peretyazhko I.S., Zagorsky V.Y., Smirnov S.Z., Mikhailov M.Y. Conditions of pocket formation in the Oktyabrskaya tourmaline-rich gem pegmatite (the Malkhan field, Central Transbaikalia, Russia). *Chemical Geology*, 2004, vol. 210, Iss. 1–4, pp. 91–111.
 20. Forster H.J., Tischendorf G., Rhede D., Naumann R., Gottesmann B., Lange W. Cs-rich lithium micas and Mn-rich lithian siderophyllite in miarolitic NYF pegmatites of the Konigshain granite, Lausitz, Germany. *Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Abhandlungen*, 2005, pp. 81–93.
 21. Caucia F., Marinoni L., Callegari A.M., Leone A., Scacchetti M. Gem-quality morganite from Monte Capanne pluton (Elba Island, Italy). *Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Abhandlungen*, 2016, vol. 193, Iss. 1, pp. 69–78.
 22. Potter E.G., Taylor R.P., Jones P.C., Lalonde A.E., Pearce G.H.K., Rowe R. Sokolovaite and evolved lithian micas from the Eastern Moblan granitic pegmatite, Opatca subprovince, Quebec, Canada. *Canadian Mineralogist*, 2009, vol. 47, Iss. 2, pp. 337–349.
 23. Andreeva I.A. Genesis and mechanisms of formation of rare-metal peralkaline granites of the Khaldzan Buregtey massif, Mongolia: evidence from melt inclusions. *Petrology*, 2016, vol. 24, no. 5, pp. 462–476.
 24. Webster J.D., Holloway J.R., Hervig R.L. Partitioning of lithophile trace elements between H_2O and $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ fluids and topaz rhyolite melt. *Economic Geology*, 1989, vol. 84, no. 1, pp. 116–134.
 25. Audetat A., Pettke T. The magmatic-hydrothermal evolution of two barren granites: a melt and fluid inclusion study of the Rito del Medio and Canada Pinabete plutons in northern New Mexico (USA). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, vol. 67 (1), pp. 97–121.
 26. Astrelina E., Smirnov S., Ragozin A., Karmanov N., Konovalenko S. Late magmatic crystallization in the tourmaline-bearing miarolitic granitic pegmatites (by example of Shakhdarinskaya and Leskhovskaya veins, SW Pamir, Tajikistan). *European Current Research on Fluid Inclusions (ECROFI-XXI) Montanuniversitet Leoben*. Austria, 9–11 August, 2011. pp. 24–25.
 27. Smirnov S.Z. The fluid regime of crystallization of water-saturated granitic and pegmatite magmas: physico-chemical analysis. *Russian Geology and geophysics*, 2015, vol. 56, pp. 1292–1307.
 28. Thomas R., Webster J.D., Rhede D., Seifert W., Rickers K., Forster H.J., Heinrich W., Davidson P. The transition from peraluminous to peralkaline granitic melts: Evidence from melt inclusions and accessory minerals. *Lithos*, 2006, vol. 91, no. 1–4, pp. 137–149.
 29. Rickers K., Thomas R., Heinrich W. The behavior of trace elements during the chemical evolution of the H_2O -, B-, and F-rich granite-pegmatite-hydrothermal system at Ehrenfriedersdorf, Germany: a SXRF study of melt and fluid inclusions. *Miner. Deposita*, 2006, vol. 41, no. 3, pp. 229–245.
 30. Thomas R., Davidson P. Revisiting complete miscibility between silicate melts and hydrous fluids, and the extreme enrichment of some elements in the supercritical state – Consequences for the formation of pegmatites and ore deposits. *Ore Geology Reviews*, 2016, vol. 72, pp. 1088–1101.
 31. Peretyazhko I.S., Tsareva E.A., Zagorsky V.Y. A first finding of anomalously Cs-rich aluminosilicate melts in ongonite: Evidence from melt inclusion study. *Doklady Earth Science*, 2007, vol. 413, no. 3, pp. 462–468.
 32. Peretyazhko I.S., Prokofev V.Yu., Zagorsky V.E., Smirnov S.Z. Role of boric acids in the formation of pegmatite and hydrothermal minerals: petrologic consequences of sassolite (H_3BO_3) discovery in fluid inclusions. *Petrology*, 2000, vol. 8, no. 3, pp. 214–237.
 33. Thomas R., Davidson P. Evidence of a water-rich silica gel state during the formation of a simple pegmatite. *Mineralogical Magazine*, 2012, vol. 76, Iss. 7, pp. 2785–2801.
 34. Veksler I.V., Thomas R., Schmidt C. Experimental evidence of three coexisting immiscible fluids in synthetic granite pegmatite. *American Mineralogist*, 2002, vol. 87, pp. 775–779.
 35. Thomas V.G., Smirnov S.Z., Kozmenko O.A., Drebuschak V.A., Kamenetsky V.S. Formation and properties of hydrosilicate liquids in the systems $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ and granite- $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ at 600 °C and 1.5 kbar. *Petrology*, 2014, vol. 22, no. 3, pp. 293–309.

Received: 6 April 2017.

Information about the authors

Ekaterina N. Sokolova, Cand. Sc., senior teacher, Novosibirsk National State Research University; researcher, V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS.

Sergey Z. Smirnov, Dr. Sc., leading researcher, V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS.

Elvira N. Kungulova, student, Tomsk State National Research University.

Vladimir N. Korolyuk, Cand. Sc., senior researcher, V.S. Sobolev Institute of geology and mineralogy SB RAS.

Sergey I. Konovalenko, Cand. Sc., associate professor, Tomsk State National Research University.